

Title	電気化学系におけるパターン形成：微細機能性材料創成への応用 (非線形現象の実験解析と数理解析)
Author(s)	中西, 周次
Citation	数理解析研究所講究録 (2005), 1453: 101-117
Issue Date	2005-10
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/47792">http://hdl.handle.net/2433/47792</a>
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

## 電気化学系におけるパターン形成 ～微細機能性材料創成への応用～

大阪大学・大学院基礎工学研究科 中西 周次 (Shuji Nakanishi)  
Graduate School of Engineering Science,  
Osaka University

### 1. はじめに

近年、ナノサイエンス・ナノテクノロジーが注目されている。これは各種デバイスの高集積化・高効率化・高インテリジェント化・省エネ化等をはかるため今や必須の歴史的課題となっている。またこれは巧妙なナノ分子組織体を構築して高い機能を発揮している生体のレベルに近づくという意味で、学問的にも大変興味ある課題である。

ナノサイエンス・ナノテクノロジーへの主なアプローチとして、現時点では、(1)従来の光リソグラフィーの高性能化、(2)最近発達してきた STM、AFM、SNOM などの表面プローブ法の活用、(3)分子系の自己組織化 (Self-organization) の利用、が挙げられる。筆者らはナノサイエンス・ナノテクノロジーの根本的開発を目標に「非線形化学ダイナミクスによる自己組織化」とこれによる「ナノ構造体の形成」を目指して研究を進めてきた。

近年、新規材料開拓分野において「自己組織化」という言葉が良く使われる。一般に、ラングミュア膜、自己集合膜 (SAM)、超分子などの形成が自己組織化と呼ばれている。しかしこれらは構造論・平衡論に基づく静的な自己組織化であり、Lehn によれば自己集合 (self-assembly) である [1]。本来の自己組織化とは、化学反応系に現れる自発的なリズムやパターンの形成など、刻々と変化する動的な非平衡系に現れる秩序構造を指す。本稿ではこういう動的な自己組織化の代表的な例として電気化学振動現象とパターン形成を取り上げ、それによる微細構造形成について報告する。

### 2. 電気化学振動反応

#### 2-1. 化学振動と電気化学振動

化学反応系に振動現象が存在することは今ではよく知られている。しかし一般には特殊なケースとみなされている。これは数ある化学反応の中で振動現象を示すのは Belousov-Zhabotinsky 反応 (BZ 反応、有機酸の触媒的酸化反応) くらい

であるからであろう[1,2]。

しかしこれは均一溶液系の話であって、電気化学系になると様相が全く異なってくる。最近の研究によって、金属の腐食溶解、金属の析出、水素、ギ酸、メタノールなどの触媒的酸化、過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、過硫酸イオンの触媒的還元など、ほとんど全ての型の電気化学反応で振動が見出されている[3-6]。このことは、電機化学系では振動現象がごく一般的な現象であることを示している。

電気化学振動がどれほど現れやすいかを示すために、筆者らが研究している Pt 電極上での  $\text{H}_2\text{O}_2$  の還元反応に現れる振動の例を Fig.1 に示す[7]。簡単な反応ながら、少しの条件の変化で、多くの振動が現れてくることが分かる。

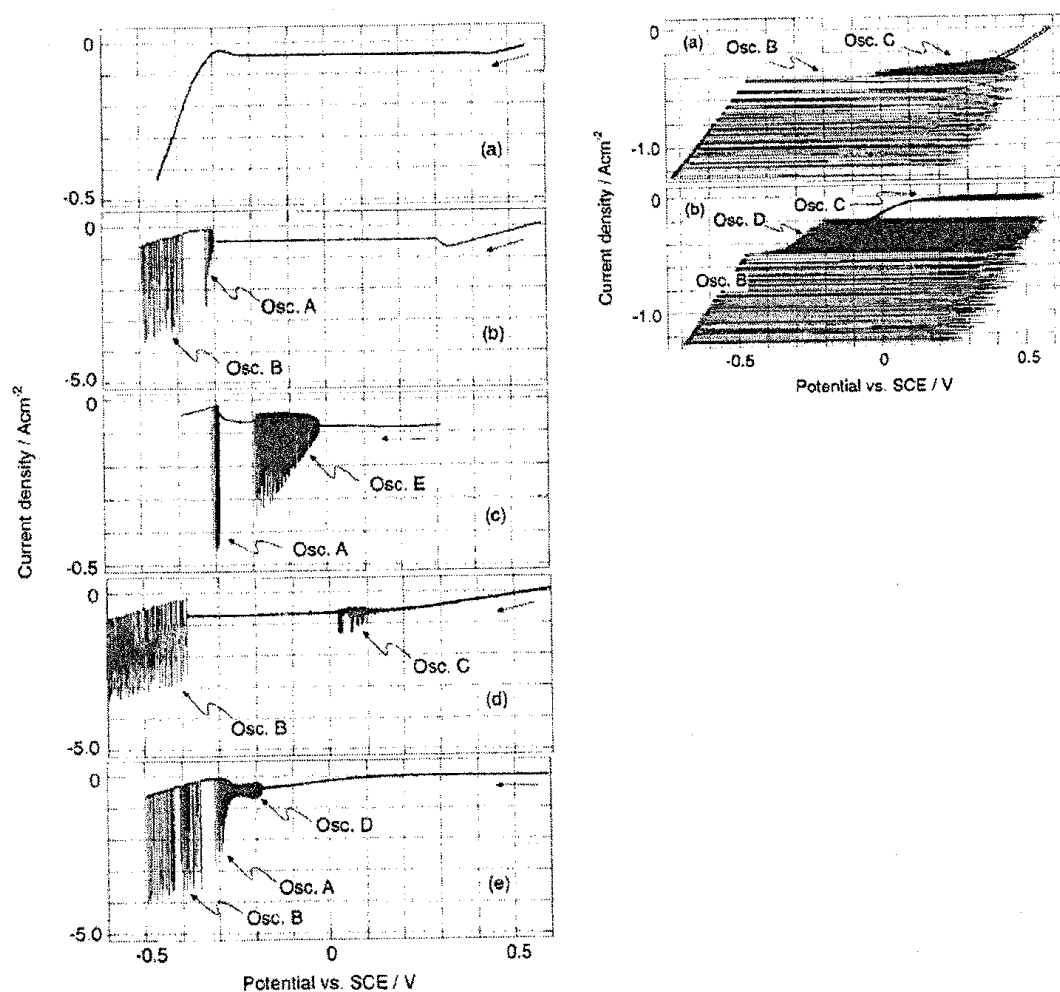


Figure 1 Electrochemical oscillations of various types, appearing in  $\text{H}_2\text{O}_2$  reduction on Pt electrodes in acidic solutions. Left figure: 0.3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  with (a) 0.1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (b) 0.7 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (c) 1.0 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (d) 1.2 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $1.0 \times 10^{-3}$  M KCl, and (e) 0.7 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $1.0 \times 10^{-4}$  M KBr, all under potential-controlled conditions. Right figure: 0.3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  with (a) 0.7 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $1.0 \times 10^{-3}$  M KCl and (b) 0.7 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $1.0 \times 10^{-4}$  M KBr, under current-controlled conditions.

## 2-2. 電気化学振動研究の歴史

電気化学反応に振動が現れやすいことは研究の歴史を見ても分かる。有名な BZ 反応が見出されたのは 1950 年代、これが確立され公知となったのは 1960 年代の後半である[2]。これに対して電気化学振動の研究の歴史は 19 世紀初頭にまでさかのぼる[3]。1828 年に Fechner は鉄電極の溶解に電流振動が現れることを見出した。この現象はその後も Joule、Bartlett、Franck、FitzHugh らにより引き続き研究され、1961 年には Franck らが不完全ながら数理モデルを提案している。

電気化学振動の研究は 1980 年ごろから急激に活発になった。これはおそらく 1975 年のカオス概念の出現、1977 年の Prigogine のノーベル賞受賞等が影響したのであろう。非線形化学ダイナミクスの研究の歴史においても一つ忘れてはならないのは、イギリスの数学者 Turing が 1952 年に定在パターン形成の数理モデルを提出したことである[8]。彼はシマウマ、ヒョウなどが示す模様形成機構を説明するために、簡単な化学反応モデルを元に、非線形反応と拡散がカップルすることにより定在的パターンが現れることを示した。このようなパターンは現在では Turing パターンと呼ばれている。

Turing のモデルは純数学モデルであるが、これを実験的に証明するパターンが 40 年後の 1992 年に BZ 反応系で観察された[9]。電気化学系ではさらに 10 年送れて 2001 年に観察された[10]。一般に、振動の発見の場合とは異なり、振動の機構およびパターン形成の研究では、電気化学系では均一溶液系に大きく遅れた。BZ 反応系では 1968 年に数理モデルが提案され、1972 年には伝播型パターン（化学波）の形成が観察され、上述のように 1992 年には Turing パターンが観察されている。電気化学系では 1992-1995 になってやっと数理モデルが確立し[6,11,12]、パターン形成の研究もこの頃からようやく本格的に始まった。

## 2-3. 化学機構と電気機構

均一反応系と電気化学系とでこのような大きな差が現れたのは、両者の間で振動の出現機構に大きな違いがあったからである。一般に化学反応系に振動が現れるためには、自己触媒機構（autocatalysis、あるいは正のフィードバック機構）の存在が必要である。

均一溶液系で振動が稀にしか現れないのは、化学反応に自己触媒機構が稀にしか現れないからである。ところが、電気化学系では、化学機構とは別の電氣的な機構によって自己触媒機構が現れてくる[6]。つまり電流-電位曲線に負性微分抵抗（negative differential resistance, NDR, Fig.2）が存在すると、これと溶液抵抗（回路抵抗）による電位降下とがカップルして必ず（反応の機構とは無関係に）自己触媒機構が現れてくる。しかも NDR は電極表面での不活性薄膜などによる反応の阻害や表面触媒の脱着等によりしばしば現れてくる。かくて振動もしばし

ば現れてくることになる。

これまでに報告されている電気化学振動の大半はこの NDR 型振動に分類される。そこで、以後この NDR 型振動について詳しく解説し、筆者らによる研究を具体例として紹介する。

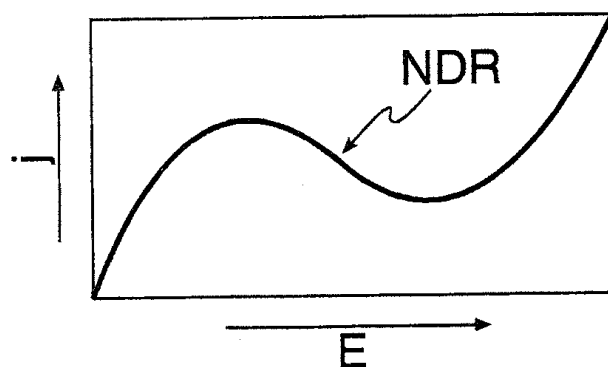


Figure 2

Schematic illustration of a negative differential resistance (NDR).

### 3. 過酸化水素の還元に伴う電気化学振動現象

#### 3-1. 実験手法

電気化学測定は通常の 3 極式セルを用いて行った(Fig.3)。作用電極として多結晶 Pt 線(純度 99.97%、直径 3mm)を使用した。Pt 電極はサンドペーパーと粒径  $3\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ 、 $0.04\mu\text{m}$  のアルミナ粒子で順次研磨した。10 mm×10 mm の Pt 板を対極、飽和カロメル電極 (SCE) を参照極として使用した。

Pt 線は付着有機物を除くため、オレンジ色になるまで約 1 分間バーナーで加熱した。その後、0.5 M 硫酸水溶液中で -0.25 V と 1.0 V の間を繰り返し電位掃引を繰り返した。水溶液は特級試薬と Milli-Q 蒸留水により調整した。

電流-電位曲線、電流-時間曲線は北斗電工 HA501 ポテンショガルバナスタット、日厚計測 NPS-2 ポテンシャルプログラマーにより測定した。それらは National VP-6415A X-Y レコーダーと Mac ADIOS II/16 により記録した。

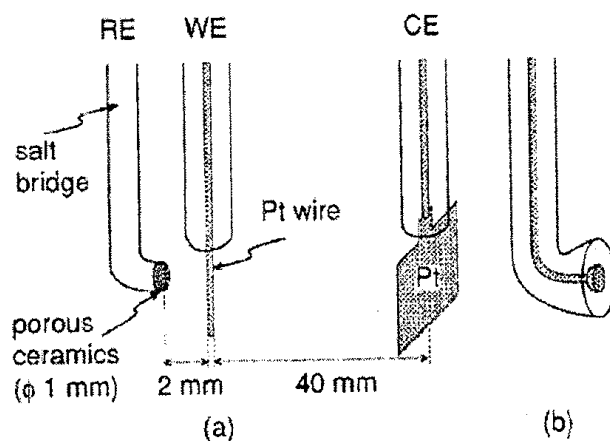


Figure 3 Schematic illustration of a Pt wire working electrode (WE), a counter electrode (CE), and a reference electrode (RE) and their arrangement (a), together with a Pt disk working electrode with a diameter of 1.0 mm (b).

### 3-2. 実験結果

Figure 4には様々な濃度の  $\text{H}_2\text{O}_2$  を含む硫酸水溶液中での電位規制下における電流—電位曲線を示す。Figure 4(a)には水素の吸着・脱離ピークを示すために  $\text{H}_2\text{O}_2$  を含まない場合の電流電位—曲線を示す。0.0~0.25 V で見られるピークがそれにあたる。0.47 Vに見られるピークはより正の電位で形成された Pt 酸化物の還元反応による。

Figure 4b-e に示すように、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の還元電流は約 0.6 V 付近から流れ出し、0.5~0.0 V の領域で拡散律速となる（注：Figure 4b-e の縦軸スケールは Figure 4a のものより大きい）。その電流—電位曲線は 0.25~0.32 V の領域で NDR を示す（Figs. 4b, c）。そして、 $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度を高くするとその NDR 領域で電流振動（振動 A と呼ぶ）が現れるようになる（Fig. 4c）[13]。振動 A は  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度の増加と共に顕著になっていく（Fig. 4d）が、それは約 0.32 V 付近で停止し、別の振動（振動 B）が 0.35 V 付近から現れるようになる。さらに  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度を高くすると振動 A と NDR は共に現れなくなり、振動 B だけが現れるようになる。

Figure 5 は電流規制下における電流—電位曲線を示す。 $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度が 0.3 M と低い場合には大きなヒステリシスが観測される（Fig. 5a）。一方、 $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度を 0.7 M と高くすると 0.8 V もの振幅を持つ電位振動が観測された（Fig. 5b）。

これらの電気化学振動においてどのような化学反応が実際に進行しているのかを調べるために、電流振動中の電極表面の様子を光学顕微鏡で観察した。その結果、振動 B においては低電流状態においてのみ電極表面からの気体の発生が確認された。このことから、振動 B の低電流状態では水素発生反応が、高電流状態では  $\text{H}_2\text{O}_2$  の還元反応が主として進行し、振動に同期してこれらの反応が交互に現れているものと考えられる。同様の実験を電位振動でも行った結果、やはり、低電位状態でのみ気体の発生（水素発生反応）が観察された。このことは、電位振動中、高電位状態では  $\text{H}_2\text{O}_2$  の還元反応が、低電位状態では水素発生反応が起こっていることを示している。

Figure 6 には振動 A と振動 B の電流振動の波形を示す。振動 A はかなり周期性があるが、振動 B では振動の周期性は低い。これは、おそらく振動 B では水素発生が同時に起こっているためであると考えられる。

Figure 7 には電解質溶液の pH の影響を示す。ここに示す結果は Fig. 4(d), 5(b) に比べ 1 桁プロトン濃度が低い条件で得られたものである。このように、pH の違いにより振動挙動が大きく異なることが明らかとなった。

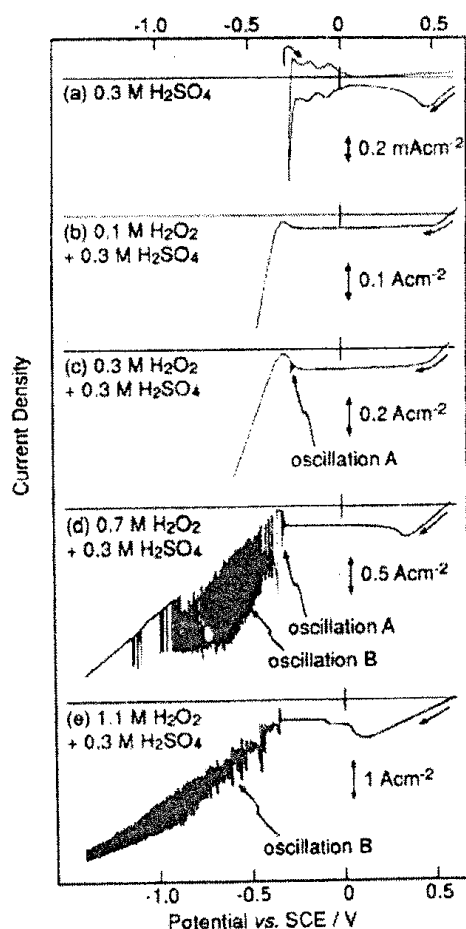


Figure 4 The  $j$ - $U$  curves for a 5 mm long Pt wire electrode under a potential-controlled condition, with the potential scanned at a rate of 100 mV/s for (a) and 10 mV/s for (b) through (e). A horizontal line for each curve represents zero current. The solutions are indicated in the figure (pH 0.6 ~ 0.7 in all cases).

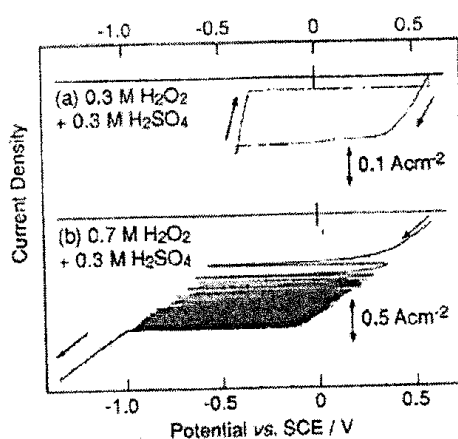


Figure 5 The  $j$ - $U$  curves for 5 mm Pt wire under a current-controlled condition, with the current scanned at a rate of 1 mA/s (a) and 3 mA/s (b). A horizontal line for each curve represents zero current.



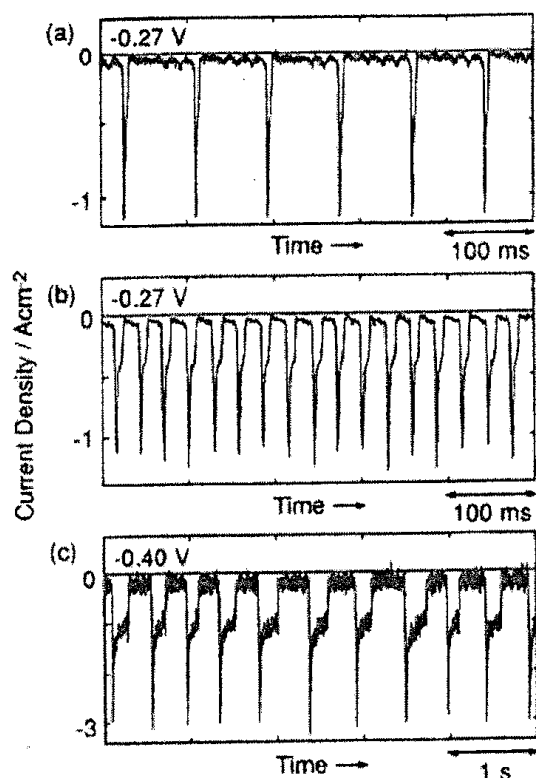


Figure 6 Currents vs. time under a potentiostatic condition. The solutions are 0.3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.3 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  for (a) and 0.3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.7 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  for (b) and (c). A 5 mm Pt wire electrode is used for (a) and (b), whereas a Pt disk electrode is used for (c) in order to decrease the effect of gas evolution.

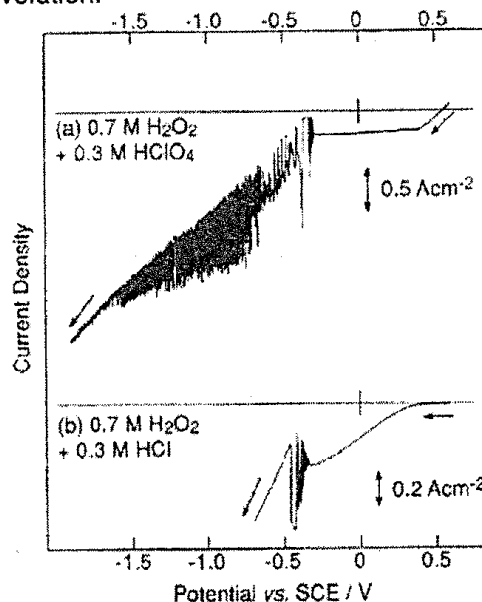


Figure 7 The j-U curves for 5 mm Pt wire under a potential-controlled condition. Scan rate: 10 mV/s. The pH is 0.60 ~ 0.65 for both the solutions in the figure

### 3-3. メカニズム、シミュレーション

これまでに述べてきた結果より、Pt 電極上での  $\text{H}_2\text{O}_2$  の還元反応には異なる 2 種類の電気化学振動が生じることを明らかにしてきた。 $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度とプロトン濃度の振動に対する強い影響 (Figs. 4, 7) は、これらの振動が  $\text{H}_2\text{O}_2$  とプロトンの還元競争反応によって生じていることを示唆している。

まず初めに振動 A と B の高電流、低電流状態でそれぞれどのような反応が起こっているのかについて考察する。Figures 8, 9 には我々の結論を模式的に示す。既に述べたように  $\text{H}_2\text{O}_2$  の還元は約 0.6 V 付近から始まり、0.5 ~ 0.0 V の領域で拡散律速となる。プロトンの還元はより負の電位から始まる。ここでプロトンの還元は 2 段階のプロセス、すなわち吸着水素の生成と水素発生反応、からなることに注意する必要がある。吸着水素の形成は 2 つの還元ピークとして約 -0.08 と -0.19 V に観察される (Fig. 4a)。



最近の研究では、この種の吸着水素は安定で表面 Pt 格子の間に位置し、水素発生反応には寄与しないことが知られている [14,15]。この種の吸着水素は upd·H (under potentially deposited hydrogen) と呼ばれる。第 2 段階の水素発生反応は -0.25 V から始まる単調増加電流として観測される (Fig. 4a)。この水素発生反応は別の種類の吸着水素 (on top H) から生じる。

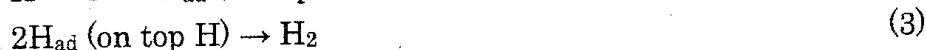


Figure 4 より NDR ( $\text{H}_2\text{O}_2$  還元電流の減少) は upd·H 形成による 2 つの還元ピークの少し負の電位で現れていることが分かる。このことから、NDR は upd·H により  $\text{H}_2\text{O}_2$  の還元反応が阻害されることで現れることが示唆される。



すなわち、(4)式で表される反応が(1)で表される upd·H 形成反応により阻害される。 $\text{H}_2\text{O}_2$  の Pt 表面への吸着((4)式)という仮定は、 $\text{H}_2\text{O}_2$  が Pt 表面上で触媒的に分解されることから妥当であると考えられる。(4)式により生成した  $\text{OH}_{\text{ad}}$  は電極電位によっては酸化されることもある((6)式)。



振動 A は NDR 電位領域で現れる。このことは、振動 A は  $\text{H}_2\text{O}_2$  還元反応と  $\text{upd}\cdot\text{H}$  形成反応の競争により現れていることを示している。言い換えれば、振動 A の低電流状態と高電流状態はそれぞれ  $\text{H}_2\text{O}_2$  の還元反応が起こっていない状態、起こっている状態に相当する (Fig. 8)。

このモデルの正当性を確認するために数値シミュレーションを行った。Figure 10 に示す電気化学系の等価回路をもとに以下の式が得られる。

$$I = jA = \frac{U - 3}{R_\Omega} = I_C + I_F = AC_{DL} \frac{dE}{dt} + I_F \quad (7)$$

ここで  $I$  は系に流れる総電流、 $A$  は電極面積、 $j$  は電流密度、 $U$  は外部設定電極電位、 $E$  は真の電極電位、 $(U - E)$  は電極表面と参照電極 (SCE) 間のオーミックドロップ、 $R_\Omega$  は溶液抵抗を示す。また、最右辺第一項は電気二重層の充放電電流、第二項はファラデー電流を示す。この(7)式は以下のように書き直すことが出来る。

$$\frac{dE}{dt} = \frac{U - E}{AC_{DL}R_\Omega} - \frac{I_F}{AC_{DL}} \quad (8)$$

今、 $I_F$  は電気化学反応、(1)、(2)、(5)、(6)式を考慮に入れて以下のように記述される。

$$I_F = AD\{-k_1C_{H^+}^s(1-\theta_H-\theta_{OH})+k_{-1}\theta_H-k_5C_{H^+}^s\theta_{OH}+k_6\theta_{OH}^2-k_2C_{H^+}^s(1-\theta_{OH}-\Theta_H)+k_{-2}\Theta_H\} \quad (9)$$

ここで  $C_{H^+}^s$  は電極表面での  $\text{H}^+$  濃度、 $\theta_{OH}$ 、 $\theta_H$ 、 $\Theta_H$  はそれぞれ  $\text{Pt}\cdot\text{OH}$ 、 $\text{upd}\cdot\text{H}$ 、 $\text{on top}\cdot\text{H}$  の被覆率を表す。 $k_1$ 、 $k_{-1}$ 、 $k_2$ 、 $k_{-2}$ 、 $k_5$ 、 $k_6$  はそれぞれの反応の速度定数を表しており Butler-Volmer の式で記述できる。

$$k_i(E) = k_{i0} \exp\left[-\frac{\alpha_i n_i F (E - E_{i0})}{RT}\right], \text{ for } i = 1, 2, \text{ and } 5 \quad (10)$$

$$k_i(E) = k_{i0} \exp\left[\frac{(1-\alpha_i) n_i F (E - E_{i0})}{RT}\right], \text{ for } i = -1, -2, \text{ and } 6 \quad (11)$$

ここで  $k_{i0}$  は  $E = E_{i0}$  での速度定数、 $E_{i0}$  は  $i$  番目の反応のレドックス電位、 $\alpha_i$  は移行係数、 $n_i$  は反応に携わる電子数、 $F$  はファラデー定数、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度を表す。

振動反応では、 $j$ 、 $E$ 、 $C_{H^+}^s$ 、 $C_{OH}^s$ 、 $\theta_{OH}$ 、 $\theta_H$ 、 $\Theta_H$  が時間に依存する変数である。

この中で  $C_{OH}^s$  の時間依存性は次式のように表せる。

$$\frac{\delta_{HO}}{2} \frac{dC_{HO}^s}{dt} = \frac{D_{HO}}{\delta_{HO}} (C_{HO}^b - C_{HO}^s) - k_4 C_{HO}^s (1 - \theta_H - \theta_{OH})^2 \quad (12)$$

ここで  $D_{HO}$  は  $H_2O_2$  の拡散係数、 $\delta_{HO}$  は  $H_2O_2$  拡散層の厚み、 $C_{HO}^b$  は  $H_2O_2$  のバルク濃度を表す。右辺第一項は拡散による  $H_2O_2$  の供給、第二項は反応による  $H_2O_2$  の消費を意味している。 $(1 - \theta_H - \theta_{OH})$  の項は反応(4)が Pt 空きサイトでのみ起こることを表す。右辺第一項においては Nernst の線形拡散層モデルを採用した。

同様に、表面プロトン濃度  $C_{H^+}^s$  の時間依存性も以下のように記述できる。

$$\begin{aligned} \frac{\delta_{H^+}}{2} \frac{dC_{H^+}^s}{dt} = & \frac{D_{H^+}}{\delta_{H^+}} (C_{H^+}^b - C_{H^+}^s) - \{k_5 C_{H^+}^s \theta_{OH} \\ & - k_1 C_{H^+}^s (1 - \theta_H - \theta_{OH}) + k_{-1} \theta_H - k_2 C_{H^+}^s (1 - \theta_{OH} - \Theta_H) + k_{-2} \Theta_H\} \end{aligned} \quad (13)$$

ここで  $D_{H^+}$  は  $H^+$  の拡散係数、 $\delta_{H^+}$  は  $H^+$  の拡散層の厚み、 $C_{H^+}^b$  は  $H^+$  のバルク濃度を表す。また吸着 OH、upd-H、on top-H の被覆率に関しては以下の式が立てられる。

$$N_0 \frac{d\theta_{OH}}{dt} = k_4 C_{HO}^s (1 - \theta_H - \theta_{OH})^2 - k_5 C_{H^+}^s \theta_{OH} - k_6 \theta_{OH}^2 \quad (14)$$

$$N_0 \frac{d\theta_H}{dt} = k_1 C_{H^+}^s (1 - \theta_H - \theta_{OH}) - k_{-1} \theta_H \quad (15)$$

$$N_0 \frac{d\Theta_H}{dt} = k_2 C_{H^+}^s (1 - \Theta_H - \theta_{OH})^2 - k_{-2} \Theta_H - 2k_3 \Theta_H^2 \quad (16)$$

ここで  $N_0$  は単位面積あたりの Pt サイトを現す。

Figure 11 は  $U$  をスキャンした際の計算結果を示す。用いたパラメータ値は図のキャプションに示す。Figure 12 は  $U$  を一定に固定した際の計算結果を示す。Figure 11 に示す結果は実験で観測された電流電位曲線 (Fig. 4) をよく再現している。すなわち、 $H_2O_2$  濃度が低い場合には NDR が見られ、それを高くすると振動 A が現れるようになる。Figure 12 もまた実験結果 (Fig. 6) をよく再現している。一方で、振動 B の発生に関してはこのモデルでは再現することが出来なかった。このことは、振動 B の発生には未知の要因があることを示している。

Figure 13 は  $\theta_H$  vs.  $E$  の計算結果を後の考察のために載せている。もし、反応

(1)が全ての電位  $E$  で平衡に達するとすると以下の式が得られる。

$$k_1 C_{H^+}^s (1 - \theta_H) \approx k_{-1} \theta_H \quad (17)$$

(10)、(11)式で得られる  $k_1$ 、 $k_{-1}$  と  $\alpha = 0.5$ 、 $n = 1$ 、 $E_{10} = E_{-10}$  の関係式により  $\theta_H$  に関して次式が得られる。

$$\theta_H \approx \frac{1}{1 + \frac{k_{-10}}{k_{10} 10^{-3}} \exp\left(\frac{F}{RT} (E - E_{10} + \beta p H^s)\right)} \quad (18)$$

Figure 13 には、この(18)式ではなく、 $b$  をパラメータとして Fig. 4 に示す upd-H の酸化還元ピークを考慮に入れた次式をプロットしている。

$$\theta_H \approx \frac{1}{1 + \exp\left\{b(E - E_{10} + \beta p H^s)\right\}} \quad (19)$$

これより、upd-H の被覆率が 0 から 1 まで約 0.22 V で変化していることが見て取れる。

振動 A 発生の機構は上記の計算結果を元に説明できる。まず初めに、低電流状態から考える。この状態では  $H_2O_2$  の還元は表面に形成された upd-H のためにほとんど起こっていない。故に、 $C_{OH}^s$  は拡散により徐々に増加していく。この  $C_{OH}^s$  の増加にほぼ比例して  $H_2O_2$  還元電流も徐々に増加する。

ここで、この低電流状態における  $H_2O_2$  の還元はほんの少しだけ存在する空きの Pt サイトで起こっていることを述べておかななくてはならない。従って、 $H_2O_2$  還元電流は空きサイト  $(1 - \theta_H)$  が増えれば増加することになる。電流の増加はオーミックドロップの増加をもたらし、それにより真の電極電位 ( $E$ ) は正にシフトする。 $E$  が正にシフトすると Fig. 12 に示すように  $\theta_H$  は減少するため、Pt 空サイトが増加し、その結果としてより多くの  $H_2O_2$  還元電流が流れるようになる。これにポジティブフィードバック機構が得られる。この機構により  $H_2O_2$  還元電流が急激に増加し、高電流状態が現れる。

高電流状態では多くの  $H_2O_2$  が反応により消費されるので  $C_{OH}^s$  は次第に減少していく。これにより  $H_2O_2$  還元電流は減少に転ずる。一度、 $H_2O_2$  還元電流が減少すると先ほどとは逆向きのフィードバック機構が働き、 $H_2O_2$  還元電流は急激に減少し低電流状態が再び現れるようになる。これらのプロセスが繰り返されるこ

とで電流振動が自発的に現れる。

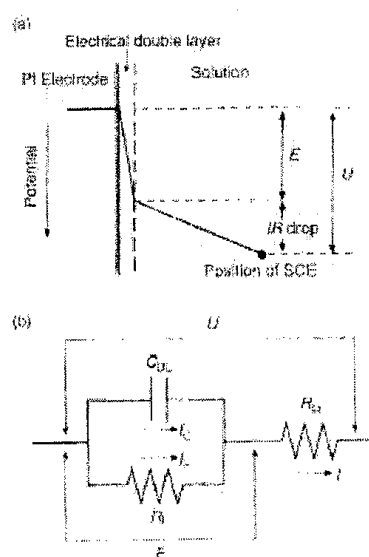


Figure 8 (a) Schematic potential profile in the region between the electrode surface and the position of SCE, and (b) an equivalent circuit for the electrode including the above region.

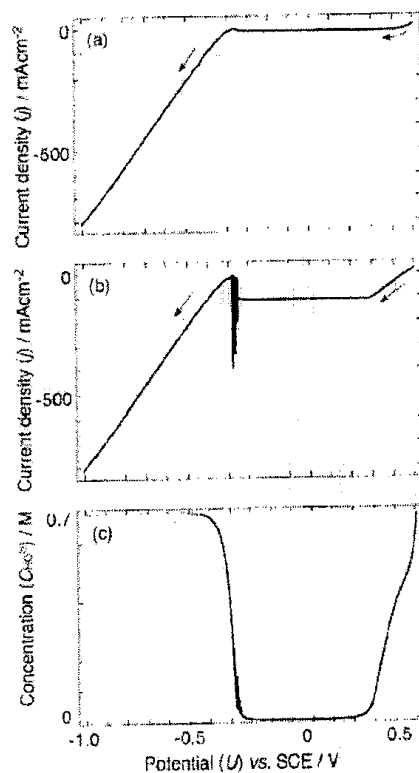


Figure 9 Calculated  $j$  vs.  $U$  and  $C_{HO}^s$  vs.  $U$  curves with  $U$  scanned at a rate of 0.02 V/s. Parameter values used:  $C_{HO}^b = 0.1 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$  in (a) and  $0.7 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$  in (b) and (c),  $\delta_{HO} = 0.01 \text{ cm}$ ,  $D_{HO} = 1.7 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $C_{H+}^b = 0.3 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$ ,  $\delta_{H+} = 0.004 \text{ cm}$ ,  $D_{H+} = 9.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $A = 0.01 \text{ cm}^2$ ,  $C_{DL} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$ ,  $N_0 = 2.2 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ ,  $R_\Omega = 60 \Omega$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $\alpha = 0.5$ ,  $n = 1$ ,  $k_{10} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ ,  $k_{-10} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{20} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ ,  $k_{-20} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_3 = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_4 = 4.0 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ ,  $k_{50} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ ,  $k_{60} = 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $E_{10} = E_{-10} = -0.19 \text{ V vs. SCE}$ ,  $E_{20} = E_{-20} = -0.3 \text{ V}$ ,  $E_{50} = 0.8 \text{ V}$ , and  $E_{60} = 0.4 \text{ V}$ . Almost the same results are obtained under an assumption of  $C_{H+}^s = C_{H+}^b$ .

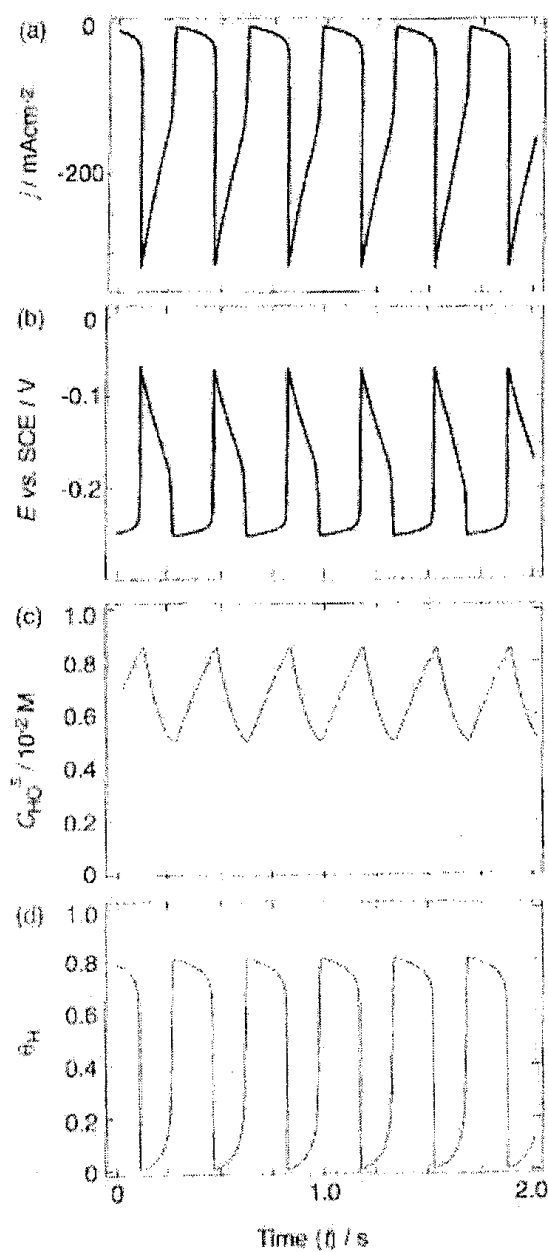


Figure 10 Calculated  $j$ - $t$ ,  $E$ - $t$ ,  $C_{\text{HO}^+}$ - $t$ , and  $\theta_{\text{H}}$ - $t$  curves at  $U = -0.26 \text{ V vs. SCE}$ . The parameter values used are the same as in Figs. 9(b) and 9(c)



#### 4. 微細構造形成への応用

これまで、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の還元反応に関する実験結果、および数理モデルを示してきた。その数理モデルを見てみると振動発生の必要条件は電流電位曲線において NDR が得られることであることが分かる。言い換えると、NDR を人為的に発生させると結果として電気化学振動が得られる。 $\text{H}_2\text{O}_2$  還元反応の場合には、反応生成物が  $\text{H}_2\text{O}$  であることから、これによる構造形成は不可能であった。しかし、反応の履歴が構造として電極表面上に残る電析反応を利用すれば、電気化学振動による構造形成が可能となる。実際、筆者は Cu 電析反応に阻害主としてオルトフェナントロリンを加えて NDR と電気化学振動を誘起し、それによりマイクロメータースケールの多層構造を得ることに成功した (Fig. 14)。また、他にも CuSn 合金の電析系にカチオン性界面活性剤を導入することで、やはり NDR と電気化学振動を誘起し、この場合にはナノスケールでの多層薄膜形成に成功している (Figs. 15,16)。

これらの振動系は数理モデルに還元すると  $\text{H}_2\text{O}_2$  振動系と全く同じであり、ここに示す結果は NDR 型電気化学振動モデルの一般性の高さを示すものである。このことは、NDR 型電気化学振動を電析反応系で誘起すれば様々な材料から成る多層薄膜構造が得られることを意味しており、今後は機能性多層薄膜構築の新しい手法としての発展が期待される。

#### 5. 参考文献

- [1] 吉川研一、非線形化学、学会出版センター (1992).
- [2] 三池秀敏、森義仁、山口智彦、非平衡系の化学 III—反応・拡散系のダイナミクス、講談社サイエンティフィック (1997).
- [3] J. L. Hudson, T. T. Tsotsis, *Chem. Eng. Sic.*, 49, 1493 (1994).
- [4] T. Z. Fahidy, Z. H. Gu, in R. E. White, J. O. Bockris, B. E. Conway (Ed.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 27, Plenum, New York, 1995, p. 383.
- [5] M. T. M. Koper, in I. Prigogine, S. A. Rice (Ed.), *Advances in Chemical Physics*, Vol. 92, John Wiley & Sons, New York, 1996, p. 161.
- [6] K. Krischer, *Modern Aspects of Electrochemistry*; R. E. White, J. O'M Bockris, R. E. Consay (Ed.), Plenum, New York, 1999, p. 1.
- [7] Y. Mukouyama, S. Nakanishi, T. Chiba, K. Murakoshi, Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, 105, 7246 (2001).
- [8] A. M. Turing, *Phys. Trans. R. Soc. London Ser. B*, 237, 37 (1952).
- [9] Q. Ouyang, H. L. Swinney, *Nature*, 352, 610 (1991).

- [10] U. -J. Li, J. Oslovitch, N. Mazouz, F. Plenge, K. Krischer, G. Ertl, *Science*, **291**, 2395 (2001).
- [11] M. T. M. Koper, J. H. Sluyter, *J. Electroanal. Chem.*, **303**, 73 (1991).
- [12] M. T. M. Koper, J. H. Sluyter, *J. Electroanal. Chem.*, **347**, 31 (1993).
- [13] T. Matsuda, H. Hommura, Y. Mukouyama, S. Yae, Y. Nakato, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1988 (1997).
- [14] R. J. Nichols, A. Bewick, *J. Electroanal. Chem.*, **243**, 445 (1988).
- [15] H. Kita, Y. Gao, S. Ye, K. Shimazu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 2877 (1993).